# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-013195

(43) Date of publication of application: 15.01.2003

(51)Int.Cl.

C23C

CO4B 41/88

(21)Application number: 2001-195179

(71)Applicant: NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD

(22)Date of filing:

27.06.2001

(72)Inventor: TAKEUCHI YASUHIRO

HARA TAKASHI

### (54) PLATINUM-COATED REFRACTORY

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a platinum-coated refractory with a long life, having a platinum film on the surface, which does not generate products defects such as bubbles. SOLUTION: A method for manufacturing the objective platinum-coated refractory is characterized in that the surface of a base material for the refractory is ground by 1 mm or more to remove the surface layer, the platinum coating of 300-500 µm thick is formed on the surface of the base material by a spray method, and then baking the base material is fired at temperatures of 1,000-1,400°C in the atmosphere having an oxygen content of 2-12%.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

#### (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-13195 (P2003-13195A)

(43)公開日 平成15年1月15日(2003.1.15)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ		テーマコート*(参考)
C 2 3 C	4/08		C 2 3 C	4/08	4 K 0 3 1
C 0 4 B	41/88		C 0 4 B	41/88	K
C 2 3 C	4/02		C 2 3 C	4/02	
	4/18			4/18	

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 3 頁)

CB08 CB39 FA01

(21) 出願番号 特願2001-195179(P2001-195179) (71) 出願人 000232243 日本電気硝子株式会社 送賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 (72)発明者 竹内 保博 送賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内 (72)発明者 原 隆司 送賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内 Fターム(参考) 4K031 AA07 AA08 AB02 AB08 BA01

#### (54) 【発明の名称】 白金被覆耐火物

#### (57) 【要約】

【課題】 長寿命で泡などの製品欠陥が発生 することのない、表面に白金被膜を形成した白金被覆耐 火物を提供する。

【解決手段】 本発明の白金被覆耐火物は、耐火物基材の表面を1mm以上研削して表面層を除去し、該耐火物基材の表面に溶射法によって厚さ300~500μmの白金被膜を形成し、その後、該耐火物基材を酸素濃度2~12%の雰囲気中で1000~1400℃の温度で焼成処理してなることを特徴とする。

#### 【特許請求の範囲】

, , ч

【請求項1】 耐火物基材の表面を1mm以上研削して表面層を除去し、該耐火物基材の表面に溶射法によって厚さ300~500μmの白金被膜を形成し、その後、該耐火物基材を酸素濃度2~12%の雰囲気中で1000~1400℃の温度で焼成処理してなることを特徴とする白金被獲耐火物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、表面に白金被覆が 施された耐火物に関し、特に、ガラス製品の製造に適し た白金被覆耐火物に関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来、ガラス製品の製造に用いられる耐火物には、その耐久性の維持及び溶融ガラスの汚染防止をするために、表面を白金または白金合金で被覆された耐火物が使用されている。

【0003】近年、耐火物の表面を少量の白金で被覆する溶射法が開発され、複雑な形状の耐火物にも被覆することができ、泥漿鋳込み法によって成形された大型の焼成耐火物にも応用されるようになってきた。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、泥漿鋳込み法によって成形された焼成耐火物は、耐火物の表面となる鋳込み面は非常に緻密な組織であり、微小な気孔が少ないため、耐火物と溶射された白金が強固に接着し難いので白金被膜が耐火物から剥がれ落ちたりする。また、溶射法によって形成される白金被膜は、多孔質であり微細な貫通孔が多いため、このような白金被覆耐火物をガラスの溶融に使用すると、炉内雰囲気中の燃焼ガス等が、耐火物の気孔および白金被膜の貫通孔を通って、溶融ガラス中に流出するため、泡欠陥の多いガラス製品が多くなる。

【0005】更に、耐火物の表面および内部に存在する 不純物の鉄からなる鉄斑点と白金とが反応して低融点合 金を作り、白金被膜のピンホールの原因となったりする ため、泥漿鋳込み法によって成型され焼成された耐火物 に白金を被覆しても、しばしば期待されたほどの効果及 び寿命が得られなかった。

【0006】本発明の目的は、上記の問題を解決し、長寿命で、泡などの製品欠陥が発生することのない、表面に白金被膜を形成した白金被覆耐火物を提供することである。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】本発明の白金被覆耐火物は、耐火物基材の表面を1mm以上研削して表面層を除去し、該耐火物基材の表面に溶射法によって厚さ300~500μmの白金被膜を形成し、その後、該耐火物基材を酸素濃度2~12%の雰囲気中で1000~1400℃の温度で焼成処理してなることを特徴とする。

【0008】耐火物基材の表面の研削による除去が1mm未満であると、泥漿鋳込み法によって成形された鋳込み面からなる表面層が残っており、このような表面層がま常に緻密な組織であり、溶射された白金と強く結合するために必要な微小な気孔が少なく、白金被膜が耐火物基材表面から剥がれ落ちる。本発明で母材となる耐火物基材としては、白金被膜と耐火物との接合を強固にする上で、耐火物基材の表面を1mm以上研削してあることが重要である。耐火物基材の緻密な表面層が研削にするとり重要である。耐火物基材の緻密な表面層が研削により、動力を変更である。耐火物基材の緻密な表面層が研削にすることが重要である。といる主により自金被膜と耐火物との接合を強固にすることが可能となる。

【0009】また、白金被膜の厚みが、300 $\mu$ mより薄いと焼成処理時の収縮によって白金被膜に孔が開き、500 $\mu$ mより厚いと白金と耐火物との熱膨張率の差によって、白金被膜が耐火物基材の表面から剥離するため好ましくない。白金被膜の厚みとしては300 $\mu$ m~500 $\mu$ mが好適である。

【0010】白金が溶射された耐火物基材の焼成処理を、雰囲気中の酸素濃度が2%より低い環境で行うと、耐火物基材表面の鉄斑点と白金とが反応して低融点合金を形成しピンホールが多数発生する。一方、酸素濃度が12%より高いと、酸化揮発による白金の損耗が大きくなるため好ましくない。白金が溶射された耐火物基材の焼成処理としては、酸素濃度が2~12%の酸化雰囲気中で行うことが重要である。酸素濃度が2~12%の酸化雰囲気中で白金が溶射された耐火物基材の焼成処理を行うと、耐火物基材表面に存在する鉄斑点は完全に酸化鉄となるため白金と反応せず、ピンホール等のない緻密な白金被膜を得ることができる。

【0011】一般に、溶射法により形成された白金被膜は多孔質で微細な貫通孔が多数存在するが、焼成温度が1000℃より低い場合、焼結が不十分となり白金被膜の孔が十分には塞がらないので緻密な白金被膜を得ることは難しく、一方、焼成温度が1400℃より高いと、酸化揮発による白金の損耗を大きくなるだけでなく、耐火物基材の焼成変形の原因になるため好ましくない。本発明の白金被覆耐火物は、1000℃~1400℃で長時間(1時間~数日間)の焼成処理を施してあるため、白金被膜は緻密に焼結して貫通孔は存在しない。

#### [0012]

【発明の実施の形態】まず、泥漿鋳込み法によって成形され焼成された耐火物基材の表面を2mm研削することにより表面層を除去して内部を露出させる。その後、内部が露出した耐火物基材の表面に溶射法によって厚さ350 $\mu$ mの白金被膜を形成する。

【0013】次に、白金被膜を形成した耐火物基材を酸素濃度が8%の雰囲気中で、1350℃、4時間の条件で焼成処理することにより白金被覆耐火物を得る。

【0014】このようにして得られた白金被覆耐火物を用いて、室温から1時間当たり200℃の割合で昇温加熱し、白金被覆耐火物の白金被膜の変化を観察したところ、1500℃まで昇温しても、白金被膜は耐火物基材から剥離することなく強固に接合していた。

【0015】また、実証試験として、ガラス溶融炉に白金被覆耐火物を使用し、白金被覆耐火物の白金被膜の状態とガラス製品中の泡の状態とを評価した。その結果、白金被膜に小さな孔も観察されず、白金被膜から泡がまったく発生しなかった。また、ガラス製品中にも泡はなく、良好なガラス製品を製造することができた。

【0016】さらに、実証試験の後に白金被覆耐火物を取り出し、耐火物基板と白金被膜との界面に、ピンホールの原因となる白金と鉄斑点との低融点合金が生成されているか否かを光学顕微鏡で調べたが、まったく観察されなかった。

【0017】これに対して、比較例として、泥漿鋳込み 法によって成形され焼成された耐火物基材の表面に、溶 射法によって厚さ350μmの白金被膜を直接形成した白金被覆耐火物を作製した。室温から1時間当たり200℃の割合で、昇温加熱して、白金被膜の変化を観察したところ、焼成面に直接溶射被膜した場合には、約900℃で白金被膜が耐火物から膨れ上がって剥がれて使用できない状態になった。

#### [0018]

【発明の効果】以上説明したように、本発明の白金被覆耐火物は、白金被膜と耐火物基材との密着性が良く長寿命であり、且つ、白金被膜の表面から泡などの欠陥が発生することがないので、ガラス溶融炉に使用した場合、長期間に亘って安定して高い品質のガラス製品を製造することが可能となる。

【0019】また、本発明の白金被覆耐火物は、大型や複雑な形状の耐火物にも被膜できるので、大型や複雑な形状の白金被覆耐火物を容易に作製することができる実用上優れた効果を奏するものである。